

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-217292

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 2 1 H 17/67			D 2 1 H 3/78	
27/00			C 0 1 F 11/18	Z
// C 0 1 F 11/18			D 2 1 H 5/00	C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平8-16867	(71) 出願人	390020167 奥多摩工業株式会社 東京都渋谷区千駄ヶ谷5丁目32番7号
(22) 出願日	平成8年(1996)2月1日	(72) 発明者	田中 宏一 東京都青梅市根ヶ布2-1370
		(72) 発明者	佐藤 俊治 東京都福生市加美平3-37-1
		(72) 発明者	下野 和久 東京都青梅市野上町4-7-11 ローゼン ハイム305
		(72) 発明者	西口 浩之 東京都青梅市野上町3-6-33-202
		(74) 代理人	弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸カルシウム内填紙

(57) 【要約】

【課題】 不透明度、白色度等の光学特性に優れ、また光学特性と、引張り強さ、紙の腰の強さ等の物理的特性とのバランスが良好であり、さらにこのバランスの程度を調整しうる、高品質で安価な炭酸カルシウム内填紙を提供する。

【解決手段】 パルプ原料に対し、その絶乾重量100重量部当り、紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムの炭酸カルシウム混合物5〜35重量部を含有させる。紡錘状と柱状の重量比は95：5ないし40：60が好ましい。さらに、パルプ原料に対し、その絶乾重量100重量部当り、紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムの重量比95：5ないし40：60の炭酸カルシウム混合物5〜35重量部と二酸化チタン0.1〜10重量部を含有させるのが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パルプ原料に対し、その絶乾重量100重量部当り、紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムの炭酸カルシウム混合物5～35重量部を含有することを特徴とする炭酸カルシウム内填紙。

【請求項2】 紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムの重量比が95：5ないし40：60である請求項1記載の炭酸カルシウム内填紙。

【請求項3】 パルプ原料に対し、その絶乾重量100重量部当り、(A)紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムの重量比95：5ないし40：60の炭酸カルシウム混合物5～35重量部及び(B)二酸化チタン0.1～10重量部を含有することを特徴とする炭酸カルシウム内填紙。

【請求項4】 炭酸カルシウム混合物が、SEM粒子径で長径が0.5～3.0μm、短径が0.1～0.5μmであり、レーザー式粒度分布の50%累積粒径が2.5～4.5μmであり、325メッシュ篩通過残渣が0.005%以下であり、ワイヤー摩耗度が100mg以下である紡錘状炭酸カルシウムと、SEM粒子径で長径が0.5～3.0μm、短径が0.1～0.3μmであり、アスペクト比が3～30であり、レーザー式粒度分布の50%累積粒径が2.5～4.5μmであり、325メッシュ篩通過残渣が0.005%以下であり、ワイヤー摩耗度が50mg以下である柱状炭酸カルシウムとの混合物である請求項1、2又は3記載の炭酸カルシウム内填紙。

【請求項5】 炭酸カルシウム混合物が、カルサイトを主体とする紡錘状炭酸カルシウムとアラゴナイトを主体とする柱状炭酸カルシウムの混合物である請求項1ないし4のいずれかに記載の炭酸カルシウム内填紙。

【請求項6】 複写原紙、薄葉印刷紙又はライスペーパーである請求項1ないし5のいずれかに記載の炭酸カルシウム内填紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、不透明度、白色度等の光学特性に優れ、またこのような光学特性と、引張り強さ、紙の腰の強さ等の物理的特性とのバランスが良好であり、さらにこのバランスの程度を調整しうる、高品質で安価な炭酸カルシウム内填紙に関するものであり、このものはアート紙、コート紙のような塗工原紙や、PPC用紙、感熱紙、感圧紙、熱転写紙、インクジェット用紙、静電記録紙、磁気記録紙などの情報用紙や、上級印刷紙、中級印刷紙などの非塗工印刷用紙や、工業用雑種紙として、特に内填剤の性能差を生じやすいバックカーボン紙やインディアンペーパーやライスペーパーとして好適に使用される。

## 【0002】

【従来の技術】バックカーボン紙、インディアンペーパー

一、ライスペーパーなどの薄葉紙の分野では、以前から紙の不透明度、白色度などを改善するために、炭酸カルシウム、二酸化チタン、焼成クレーなどの填料が用いられてきた。そして、炭酸カルシウムについては、それを内填した薄葉紙の不透明度は、その粒子形状や分散性に関係があるため、使用目的に応じ種々の粒子形状のものが提案されている。

【0003】例えば柱状炭酸カルシウムを用いて不透明性を高め、二酸化チタンや焼成クレーなどの他の填料の使用量を減らし、薄葉紙をコストダウンさせることが提案されている(特開昭57-71499号公報、特開昭62-282099号公報)。

【0004】しかしながら、柱状炭酸カルシウムは、これを加えると、紡錘状炭酸カルシウムを加えた場合よりも、薄葉紙の剛度を低下させる上に、紡錘状炭酸カルシウムに比べ、製造工程が煩雑で製造費がかさむという欠点があるため、通常の薄葉紙では紡錘状炭酸カルシウムを用い、不透明性の不足分は二酸化チタンや焼成クレーを併用して補っているが、所要物性を得るにはその併用量を多くする必要があるため、コスト高となるのを免れないのが実情である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、二酸化チタンや焼成クレーを併用しなくてもあるいは併用量を減らしても、優れた不透明度、白色度等の光学特性を示し、またこのような光学特性と、引張り強さ、紙の腰の強さ等の物理的特性とのバランスが良好であり、さらにこのバランスの程度を調整しうる、高品質で安価な炭酸カルシウム内填紙を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記した良好な特性を有する炭酸カルシウム内填紙を開発するために鋭意研究を重ねた結果、柱状炭酸カルシウムと紡錘状炭酸カルシウムとの混合物及び場合により該混合物にさらに少量の二酸化チタンを加えたものを填料とすることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0007】すなわち、本発明は、パルプ原料に対し、その絶乾重量100重量部当り、紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムの炭酸カルシウム混合物5～35重量部を含有することを特徴とする炭酸カルシウム内填紙を提供するものである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明のパルプ原料は、通常製紙原料として使用されているパルプの中から使用目的に応じ任意に選ぶことができる。このようなパルプとしては、例えば木綿パルプ、亜麻パルプ、麻パルプ、こうぞ、みつまた、雁皮パルプ、マニラ麻パルプ、わらパルプ、バガスパルプ、各種木材パルプ、故紙パルプ及びこ

これらの混合パルプなどを挙げることができるが、薄葉紙用には、亜麻パルプ、広葉樹パルプ、針葉樹パルプ、麻パルプなどの草本類パルプ及びこれらの混合パルプが好適である。本発明においては、パルプ原料への配合成分として紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムとの混合物が用いられる。

【0009】本発明に用いる紡錘状炭酸カルシウムは特に制限されないが、SEM粒子径で長径が0.5〜3.0 $\mu$ m、短径が0.1〜0.5 $\mu$ mであり、レーザー式粒度分布の50%累積粒径が2.5〜4.5 $\mu$ mであり、325メッシュ篩通過残渣が0.005%以下であり、ワイヤー摩耗度が100mg以下であるのが好ましく、さらにはアスペクト比が2〜10であるのが好ましい。また、カルサイトを主体とするものが好ましく、その他結晶形態が偏三角面体 (scaleno hedrons) のものも用いられる。カルサイトを主体とするものにはカルサイト単独だけから成るものも包含される。なお、上記紡錘状炭酸カルシウムの短径とは厚さ方向の最大幅を意味する。

【0010】また、柱状炭酸カルシウムはアラゴナイト系、カルサイト系のいずれでもよいが、これは、SEM粒子径で長径が0.5〜3.0 $\mu$ m、短径が0.1〜0.3 $\mu$ mであり、レーザー式粒度分布の50%累積粒径が2.5〜4.5 $\mu$ mであり、325メッシュ篩通過残渣が0.005%以下であり、ワイヤー摩耗度が50mg以下であるのが好ましく、さらにはアスペクト比が3〜30であるのが好ましい。また、アラゴナイトを主体とするものが好ましく、針状 (acicular) のものも用いられる。アラゴナイトを主体とするものにはアラゴナイト単独だけから成るものも包含される。

【0011】本発明に用いる炭酸カルシウム混合物として特に有利であるのは、SEM粒子径で長径が0.5〜3.0 $\mu$ m、短径が0.1〜0.5 $\mu$ mであり、レーザー式粒度分布の50%累積粒径が2.5〜4.5 $\mu$ mであり、325メッシュ篩通過残渣が0.005%以下であり、ワイヤー摩耗度が100mg以下であって、かつカルサイトを主体とする紡錘状炭酸カルシウムと、SEM粒子径で長径が0.5〜3.0 $\mu$ m、短径が0.1〜0.3 $\mu$ mであり、アスペクト比が3〜30であり、レーザー式粒度分布の50%累積粒径が2.5〜4.5 $\mu$ mであり、325メッシュ篩通過残渣が0.005%以下であり、ワイヤー摩耗度が50mg以下であって、かつアラゴナイトを主体とする柱状炭酸カルシウムとの混合物である。この紡錘状炭酸カルシウムは、さらにアスペクト比が2〜10であるのが好ましい。

【0012】本発明に用いる炭酸カルシウム混合物において、紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムとの好適な配合割合は重量比95:5ないし40:60、特に80:20ないし40:60の範囲内で選ばれる。これよりも、紡錘状炭酸カルシウムの割合が多くなると、

抄造の際のワイヤー摩耗度が高くなるし、また得られた紙の不透明度が低くなる。配合方法としては、紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムをあらかじめ混合した状態でパルプ原料に加えることもできるし、また紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムとを、別々にパルプ原料中に加えることもできる。

【0013】本発明においては、紡錘状炭酸カルシウムと柱状炭酸カルシウムとの混合物の配合割合は、パルプ原料に対し、その絶乾重量100重量部当り5〜35重量部、好ましくは5〜30重量部の割合で配合する必要がある。この配合割合がこれよりも少ないと十分な白色度、不透明度が得られないし、これよりも多いと、コストが上昇してしまう。また、本発明においては、パルプ原料への配合成分としてさらに二酸化チタンを用いることができる。その際の二酸化チタンの配合割合は、パルプ原料に対し、その絶乾重量100重量部当り0.1〜10重量部、好ましくは0.2〜5.0重量部の割合で配合する必要がある。この配合割合がこれよりも少ないと二酸化チタン特有の白色度、不透明度が不十分となるし、これよりも多いと、コストが上昇してしまう。

【0014】二酸化チタンは、炭酸カルシウムと比較して、数倍コスト高ではあるが、不透明性や白色度の点で優れているので、製紙用填料成分としてよく用いられている。その使用量は、紙の種類、用途、要求物性等により種々変動するが、通常は全填料中10〜30重量%の範囲である。本発明においては、柱状炭酸カルシウムと紡錘状炭酸カルシウムを併用することにより、二酸化チタンの使用量を、上記通常の場合の半分の5〜15重量%に減らしても、通常の場合と同等の物性が得られる。この二酸化チタンは所望によりその一部を焼成クレイに変えることができる。

【0015】本発明においては、これらの成分のほか、さらにその本来の目的をそこなわない範囲で、従来内填紙に通常用いられている種々の添加成分を配合することができる。この添加成分としては、サイズ剤、例えばアルキルケテンダイマーやアルケニル無水コハク酸や中性ロジンなどの中性サイズ剤、酸性ロジンや石油系サイズ剤などの酸性サイズ剤、ポリアクリルアミドなどの歩留り向上剤、カチオンデンプンや硫酸バンドなどのサイズ定着剤、とうもろこしデンプンなどの紙力増強剤が挙げられる。

【0016】本発明の炭酸カルシウム内填紙は、従来慣用されている方法例えば、パルプと上記の填料とを所定の割合で混合し、水、サイズ剤及び適当な添加成分を加えて抄造することにより製造することができる。

【0017】本発明の炭酸カルシウム内填紙は、最終的に電気炉などで焼尽したときに残留する灰分が40重量%以下、pH7〜10になるような組成で構成されるのが好ましい。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、二酸化チタンや焼成クレを併用することなく、優れた不透明度及び白色度を示し、しかも填料として紡錘型炭酸カルシウム単独あるいは柱状型炭酸カルシウム単独を用いた場合の欠点、すなわち不透明度が低かったり、引張強さが小さく紙の腰が弱かったりするなどの欠点が改善され、所望の紙としての要求特性について良好なバランスを示し、またこのバランスの程度を調整した（例えば引張強さよりも不透明度を相対的に重視し高めた）内填紙を与えることができ、また、所望によりさらに少量の二酸化チタンを添加することにより、二酸化チタンを通常の使用量配合したものにほぼ匹敵する優れた白色度、不透明度及び剛度を有する内填紙を与えることができる。そしてこの炭酸カルシウム内填紙は、アート紙、コート紙などの塗工原紙や、P P C用紙、感熱紙、感圧紙、熱転写紙、インクジェット用紙、静電記録紙、磁気記録紙などの情報用紙や、上級印刷紙、中級印刷紙などの非塗工印刷用紙、特に内填剤の性能差を生じやすいバックカーボン紙などの複写原紙やインディアペーパーなどの薄葉印刷紙やライスペーパーとして好適である。

## 【0019】

【実施例】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって制限されるものではない。なお、実施例及び比較例における試料の各物性は、次の測定方法あるいは評価基準に従って求めた。

(1) 紙中の成分：J I S P 8 1 2 8 により測定

(2) 引張強さ：J I S P 8 1 1 3 により測定

10

20

\*

炭酸カルシウム	紡錘状/柱状 重量比	濃 度 (%)	粘 度 (c P)	粒 度 分 布 ( $\mu$ m)	325メッシュ 残 渣 (%)	ワイヤー 摩 耗 (mg)	pH	比表面積 ( $m^2/g$ )
A	90/10	28.9	1300	3.7	0.001	26	8.9	8.2
B	70/30	26.5	1150	3.7	0.001	23	8.8	9.0
C	50/50	22.9	950	3.8	0.001	21	8.9	9.7
TP-121SA	100/0	30.7	240	3.7	0.001	29	8.9	7.8
TP-123FS	0/100	18.3	1450	3.9	0.001	14	8.8	11.5

## 【0023】実施例1～3、比較例1～2

広葉樹クラフトパルプ(350csf)と針葉樹クラフトパルプ(450csf)とを重量比7:3で混合したパルプ原料100重量部に、参考例で得た混合炭酸カルシウムA～C 18重量部及びアナターゼ型二酸化チタン2重量部を配合し、さらに紙力増強剤としてカチオン化デンプン0.5重量部、中性サイズ剤としてアルギルケテンダイマー0.2重量部、歩留り向上剤としてポリアクリルアミド0.02重量部を添加し、角型シートマシンを用いた手抄きにより、インディアペーパーを製造した。このものの物性を表2に示す。

## 【0024】実施例4

広葉樹クラフトパルプ(350csf)と針葉樹クラフトパルプ(450csf)とを重量比7:3で混合したパルプ原料100重量部に、TP-121SA(商品名、奥多摩工業社製、紡錘型カルサイト系炭酸カルシウム※50

\* (3) 裂断長：J I S P 8 1 1 3 により測定

(4) 白色度：J I S P 8 1 2 3 により測定

(5) 不透明度：J I S P 8 1 3 8 により測定

(6) 紙中のpH：J I S P 8 1 3 3 により測定

## 【0020】参考例

カルサイト系紡錘状炭酸カルシウム(奥多摩工業株式会社製、TP-121SA)とアラゴナイト系柱状炭酸カルシウム(奥多摩工業株式会社製、TP-123FS)とを、重量比90:10、70:30又は50:50に混合し、表1に示す物性をもつ混合炭酸カルシウムを調製した。

【0021】なお、表1には比較のために、カルサイト系紡錘状炭酸カルシウム及びアラゴナイト系柱状炭酸カルシウムそれぞれの単独の物性も示した。なお、表中の各物性は次の方法により測定したものである。

(1) 濃度：赤外線水分計を用いて測定。

(2) 粘度：B型粘度計を用いて測定。

(3) 50%粒径：レーザー式粒度分布(50%累積粒径)に基づく。

(4) 325メッシュ篩通過残さ：325メッシュ篩、湿式法により測定。

(5) ワイヤ摩耗度：日本フィルコン製摩耗試験機(プラスチックワイヤー)により測定。

(6) pH：ガラス電極法により測定。

(7) 比表面積：BETにより測定。

## 【0022】

## 【表1】

※ム) 60重量%、TP-123FS(商品名、奥多摩工業社製、柱状型アラゴナイト系炭酸カルシウム)30重量%及びKRONOS-KA10(商品名、チタン工業社製、アナターゼ型二酸化チタン)10重量%から成る填料20重量部を加え、さらにカチオン化デンプン(紙力増強剤)0.5重量部、アルカリケテンダイマー(中性サイズ剤)0.2重量部及びポリアクリルアミド(歩留り向上剤)0.02重量部を添加し、角型シートマシンを用いた手抄きにより、インディアペーパーを製造した。このものの物性を表2に示す。

## 【0025】比較例1

填料を、TP-121SA 80重量%とKRONOS-KA10 20重量%から成るものに代えた以外は実施例4と同様にしてインディアペーパーを製造した。このものの物性を表2に示す。

## 【0026】実施例5

バックカーボン紙を、実施例4と同様にして製造した。  
このものの物性を表2に示す。

【0027】比較例2

填料を、TP-121SA 80重量%とKRONOS-  
KA10 20重量%から成るものに代えた以外は実  
施例5と同様にしてバックカーボン紙を製造した。この  
ものの物性を表2に示す。

【0028】実施例6

亜麻パルプ(80csf)100重量部に、TP-12  
1SA 70重量%とTP-123FS 30重量%か  
ら成る填料を加え、角型シートマシンを用いた手抄きに  
より、ライスペーパーを製造した。このものの物性を表\*

\*2に示す。

【0029】比較例3

填料を、TP-121SAのみから成るものに代えた以  
外は実施例6と同様にしてライスペーパーを製造した。  
このものの物性を表2に示す。

【0030】比較例4

填料を、TP-121SA 95重量%とKRONOS  
-KA10 5重量%から成るものに代えた以外は実施  
例6と同様にしてライスペーパーを製造した。このもの  
の物性を表2に示す。

【0031】

【表2】

例	坪 量 (g/m <sup>2</sup> )	密 度 (g/cm <sup>3</sup> )	灰 分 (%)	引張強さ (kg)	裂断長 (km)	白 色 度 (%)	不透明度 (%)	pH
実施例1	31.6	0.43	19.6	1.71	3.61	87.0	85.6	7.3
実施例2	31.1	0.42	19.3	1.68	3.60	87.2	85.9	7.4
実施例3	31.4	0.41	19.4	1.59	3.38	87.4	86.1	7.3
実施例4	31.5	0.43	19.5	1.67	3.53	87.2	85.8	7.3
比較例1	31.2	0.42	20.0	1.74	3.72	87.6	86.0	7.3
実施例5	42.9	0.44	19.4	2.01	3.12	87.4	86.9	6.8
比較例2	43.1	0.45	19.7	2.14	3.31	87.9	87.0	6.9
実施例6	24.5	0.53	18.6	1.30	3.57	87.4	83.3	8.9
比較例3	24.3	0.52	18.9	1.38	3.76	87.1	82.9	8.7
比較例4	24.4	0.52	19.1	1.40	3.81	87.5	83.4	9.0

【0032】これより、各実施例の本発明の内填紙は、  
所望の紙としての要求特性において、不透明度や白色度  
等の光学特性と、引張り強さ、紙の腰の強さ等の物理的  
特性とのバランスが良好であることが分る。また、実施  
例6と比較例3及び4を対比すると、本発明の炭酸カル  
シウム混合物のみを填料としたものは、二酸化チタンを  
併用しないでも優れた不透明度及び白色度を示し、また  
実施例4と比較例1を、また実施例5と比較例2を対比  
すると、二酸化チタンの配合量を少量としても、該配合  
量をその倍とした従来の通常配合のものにほぼ匹敵する  
物性が得られ、高価な二酸化チタンを少なくとも一部柱※

※状炭酸カルシウムで代替でき、所望の紙の製造コスト  
を低減しうることが分る。さらに、実施例1ないし4よ  
り、所望の紙としての要求特性において、紡錘状炭酸カ  
ルシウムと柱状炭酸カルシウムとの比率を変えることに  
より、不透明度や白色度等の光学特性と引張強さ等の物  
理的特性とを相対的に変動させ、例えば実施例3のよう  
に引張強さよりも不透明度を重視したり、あるいは実施  
例1のように不透明度よりも引張強さを重視したりする  
ことが可能となり、両特性のバランスの程度を調整しう  
ることが分る。

フロントページの続き

(72)発明者 河津 徹

東京都青梅市河辺町10-11-7 ラフィー  
ネ河辺106